

09/666.271

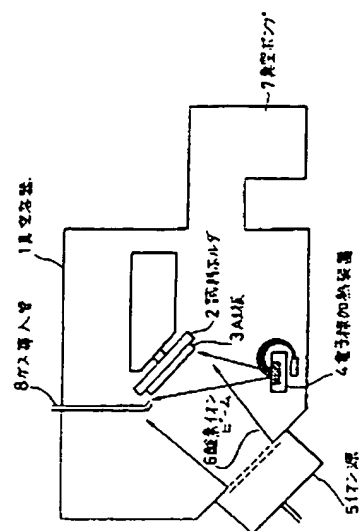
03357557    \*\*Image available\*\*  
PRODUCTION OF ALUMINA-COATED AL OR AL-ALLOY MEMBER

PUB. NO.:        03-020457 [\*J\*P 3020457 A]  
PUBLISHED:      January 29, 1991 (19910129)  
INVENTOR(s):    MATSUMURA NAOMI  
                 HAYASHI TOKIAKI  
APPLICANT(s):   RAIMUZU KK [000000] (A Japanese Company or Corporation), JP  
                 (Japan)  
APPL. NO.:      01-152923 [JP 89152923]  
FILED:          June 15, 1989 (19890615)  
INTL CLASS:     [5] C23C-014/08  
JAPIO CLASS:    12.6 (METALS -- Surface Treatment)  
JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM); R020 (VACUUM TECHNIQUES)  
JOURNAL:        Section: C, Section No. 821, Vol. 15, No. 137, Pg. 135, April  
                 05, 1991 (19910405)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To form an alumina layer on an Al member with superior adhesion by continuously increasing the partial pressure of oxygen in the course where a substrate temperature is raised from room temperature to the prescribed temperature and finally forming an alumina layer of stoichiometric composition at the time of forming an alumina layer on an Al member in an oxygen atmosphere in a vacuum vessel.

CONSTITUTION: The inside of a vacuum vessel 1 is evacuated to about  $1 \times 10^{-6}$  Torr, and the surface of an Al (or Al-alloy) substrate 3 is irradiated with Ar beam from an ion source 5 under the conditions of about 1KV accelerating voltage, about  $560 \mu\text{A/cm}^2$  current density, and about 5min irradiation time to undergo cleaning. Subsequently, Al is vapor-deposited onto the Al substrate 3 at a fixed rate (about 3.5 angstroms /sec) by means of an electron beam heating device 4. At this time, the substrate temperature is raised from room temperature by a temperature-rise rate of about 7 deg.C per minute, and simultaneously, oxygen is supplied through a gas-introducing pipe 8 while continuously increasing oxygen quantity so that the partial pressure of oxygen becomes about  $2.8 \times 10^{-4}$  Torr at the point of time when the substrate temperature reaches to the set value (about 360 deg.C). By this method, the alumina layer can be formed on the Al substrate 3 with superior adhesion while obviating the necessity of interposing another intermediate layer.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-20457

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月29日

C 23 C 14/08

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アルミナ被覆Al・Al合金部材の製造方法

⑯ 特 願 平1-152923

⑰ 出 願 平1(1989)6月15日

⑱ 発 明 者 松 村 直 巳 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階 株式会社ライムズ内

⑲ 発 明 者 林 常 昭 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階 株式会社ライムズ内

⑳ 出 願 人 株式会社ライムズ 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミナ被覆Al・Al合金部材の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 真空容器内で加熱機構を備えた試料台上のAlまたはAl合金部材に、酸素雰囲気中でAlを蒸着してアルミナ層を形成するアルミナ被覆Al・Al合金部材の製造方法において、室温から所定温度に達する間に酸素分圧を連続的に増やし、最終的に化学量論組成を満たすアルミナ層を形成することを特徴とするアルミナ被覆Al・Al合金部材の製造方法。

(2) 真空容器内で加熱機構を備えた試料台上のAlまたはAl合金部材に、酸素イオンビームを照射しながらAlを蒸着してアルミナ層を形成するアルミナ被覆Al・Al合金部材の製造方法において、室温から所定温度に達する間に酸素ビームの電流密度を零から連続的に増やし、最終的に化学量論組成を満たすアルミナ層を形成することを特徴とするアルミナ被覆Al・Al合金部材

の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、Al又はAl合金部材上にアルミナ層を被覆したアルミナ被覆Al・Al合金部材の製造方法に関する。

〔従来の技術と課題〕

周知の如く、アルミニウム(Al)又はAl合金(例えば、Al-11Si-2.7Cu)は軽量であるため、比強度を生かした種々の用途に利用されている。

しかしながら、Alはヴィッカーズ硬さにして50HV程度、前記合金にしても140HV程度しかないことから傷き易く、また酸、アルカリ、ハロゲンの環境下では腐食の問題もある。

そこで、Al又はAl合金部材の表面にアルミナ層を被覆したり、酸素をイオン注入して表面保護層を作ることが試みられている。ここに、アルミナは耐酸化性、耐摩耗性、電気絶縁性等が良好で、化学的にも安定であることから有望なコーテ

ィング種である。前記アルミナ層の形成はPVD法、CVD法、溶射あるいは陽極酸化等で試みられているが、いずれも剥離あるいはポア形成の問題がある。一方、酸素イオン注入する方法では、こうした剥離などの問題点はないが、改質層がサブミクロン程度と強く実用にあたっての信頼性について疑問視される。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、室温から所定温度に達する間に酸素分圧を連続的に増やしたり、あるいは室温から所定温度に達する間に酸素ビームの電流密度を零から連続的に増やすことにより、アルミナ層をA<sub>1</sub>又はA<sub>2</sub>合金部材に別材料の中間層を介在させることなく密着性よく形成でき、かつアルミナ層自体を高硬度にしえるアルミナ被覆A<sub>1</sub>・A<sub>2</sub>合金部材の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

本願第1の発明は、真空容器内で加熱機構を備えた試料台上のA<sub>1</sub>またはA<sub>2</sub>合金部材に、酸素雰囲気中でA<sub>1</sub>を蒸着してアルミナ層を形成する

アルミナ被覆A<sub>1</sub>・A<sub>2</sub>合金部材の製造方法において、室温から所定温度に達する間に酸素分圧を連続的に増やし、最終的に化学量論組成を満たすアルミナ層を形成することを特徴とするアルミナ被覆A<sub>1</sub>・A<sub>2</sub>合金部材の製造方法である。

本願第2の発明は、真空容器内で加熱機構を備えた試料台上のA<sub>1</sub>またはA<sub>2</sub>合金部材に、酸素イオンビームを照射しながらA<sub>1</sub>を蒸着してアルミナ層を形成するアルミナ被覆A<sub>1</sub>・A<sub>2</sub>合金部材の製造方法において、室温から所定温度に達する間に酸素ビームの電流密度を零から連続的に増やし、最終的に化学量論組成を満たすアルミナ層を形成することを特徴とするアルミナ被覆A<sub>1</sub>・A<sub>2</sub>合金部材の製造方法である。

#### 【作用】

本発明において、アルミニウム(A<sub>1</sub>)の熱膨張係数は $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、アルミナの熱膨張係数は $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と著しく異なる。

いま、仮に比較的高温でアルミナ層をA<sub>1</sub>又はA<sub>2</sub>合金部材(基材)に成膜した場合、基材とア

ルミナ層に加わる応力を見積もると(但し、基材、アルミナ層の双方の膜厚を2 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 、成膜温度を370 $^{\circ}\text{C}$ 、面外変形を拘束して室温まで冷却したとすると)、アルミナ層には約2.5GPa、基材には約2.5MPaの応力が発生する。実際には、熱膨張係数の大きい側に凹になるようにゆがむことで残留応力は緩和されるが、それでも降伏点を越えてアルミナ層には割れや剥離が生じることになる。しかし、内部応力が残留していることから、硬さは上昇する。

しかして、本願第1の発明では酸素分圧を連続的に増やすことにより、また本願第2の発明では酸素ビームの電流密度を零から連続的に増やすことにより、最終的にストイキオメトリ(化学量論組成)を満たすアルミナ層を形成するため、A<sub>1</sub>からアルミナへの変化は連続的で異相界面は存在せず、機械的性質の変化も滑らかである。この際、成膜温度は所定値まで加熱されているので、室温まで下げたときは、残留内部応力のため比較的高い強度をもっている。この場合の残留応力は、

基材表面から成膜表面へと連続的に変化しているので、割れや剥離は生じない。

本発明において、室温から所定温度に達するまでの加熱温度は、A<sub>1</sub>又はA<sub>2</sub>合金部材の使用用途により、アニーリングによる硬さ低下を考慮して決定される。

本発明において、アルミナ層の色調の変化は、供給酸素量を連続的に増加させた場合、光沢ある金属A<sub>1</sub>の色から青黒色を経て透明となる。この青黒色は魅力的であるので特に装飾用に適するが、生成条件は非常に狭く、酸素量が極わずか不足している場合に出現する。

以下、本発明の実施例について比較例とともに説明する。

第1図は、本発明方法に用いるアルミナ層作製装置である。

図中の1は、真空容器である。この真空容器1内には、加熱機構付き試料ホルダ2が配置されている。この試料ホルダ2には、試料としてのA<sub>1</sub>板(基板)3がセットされている。前記試料ホル

ダ2の下方には電子線加熱装置4が配置され、この加熱装置4による蒸発により前記A<sub>2</sub>板3へのA<sub>2</sub>蒸着が行われる。前記真空容器1の試料ホルダ主面と対向した位置にはイオン源5が設けられ、このイオン源5より酸素(又はAr)イオンビーム6がA<sub>2</sub>板3上に照射される。前記真空容器1には真空ポンプ7、ガス導入管8が設けられている。但し、実施例2の場合はガス導入管8は用いない。

#### 【実施例1】

まず、真空容器1内を例えば $1 \times 10^{-4}$  Torr程度にまで排気した後、例えば加速電圧1KV、電流密度 $560 \mu A/cm^2$ 、照射時間5分の条件でイオン源5よりArイオンビームを照射し、基板表面のクリーニングを行った。つづいて、電子線加熱装置4によりA<sub>2</sub>板3上にA<sub>2</sub>を一定速度(3.5Å/s)で蒸着させた。一方、基板温度は室温から毎分7℃の昇温速度で加熱し、同時にガス導入管8より酸素を連続的に増加させながら供給し、基板温度が設定値(360℃)にな

せた。ここで、ビームの加速電圧は1KVとし、電流密度は0から始め、 $7 \mu A/cm^2$ の速度で上昇させていき、基板温度が設定値(360℃)になったところで $340 \mu A/cm^2$ とした。このとき、生膜層の厚みは1μmで、更にこの条件でアルミ層を2μm形成した。また、室温まで下げた試験片表面を光学顕微鏡で観察したところ、亀裂は見られなかった。硬さは3100HVであり、AE発生荷重は32Nであった。

#### 【比較例1】

実施例1と同じ装置を用いて、まず真空容器1内を例えば $1 \times 10^{-4}$  Torr程度にまで排気した後、A<sub>2</sub>板3表面のクリーニングを行なった。つづいて、基板温度が設定値(360℃)になったところで電子線加熱装置4によりA<sub>2</sub>を一定速度(3.5Å/s)で蒸着させ、同時にガス導入管8より酸素を分圧 $2.8 \times 10^{-4}$  Torrの条件で供給した。アルミナ層の厚みは3μmとした。

室温まで下げた試験片表面の硬さは

ったところで酸素分圧が $2.8 \times 10^{-4}$  Torrとなるようにした。このとき、成膜層の厚みは1μmで、更にこの条件でアルミナ層を2μm形成した(成膜層の総厚みは3μm)。

室温まで下げた試験片表面を光学顕微鏡で観察したところ、亀裂は見られなかった。また、硬さは3050HVであった。更に、密着性はスクラッチ試験機で接触子の半径を0.05mmにて測定したところ、密着性の基準となるAE発生荷重は31Nであった。

#### 【実施例2】

まず、真空容器1内を例えば $1 \times 10^{-4}$  Torr程度にまで排気した後、例えば加速電圧1KV、電流密度 $560 \mu A/cm^2$ 、照射時間5分の条件でイオン源5よりArイオンビームを照射し、基板表面のクリーニングを行なった。つづいて、電子線加熱装置4によりA<sub>2</sub>板3上にA<sub>2</sub>を一定速度(3.5Å/s)で蒸着させた。一方、基板温度は室温から毎分7℃の昇温速度で加熱し、同時にイオン源5より酸素イオンビームを発生さ

2930HVであったが、光学顕微鏡で観察したところ亀裂の発生がみられた。これらの亀裂のうち大きなものは顕微鏡でも観察された。また、クラッチ試験の結果、AE発生荷重は5Nであった。

#### 【比較例2】

実施例1と同じ装置を用いて、まず真空容器1内を例えば $1 \times 10^{-4}$  Torr程度にまで排気した後、A<sub>2</sub>板3表面のクリーニングを行なった。つづいて、基板温度は室温のまま電子線加熱装置4によりA<sub>2</sub>を一定速度(3.5Å/s)で蒸着させ、同時にガス導入管8より酸素を連続的に供給し、最終的に酸素分圧 $2.8 \times 10^{-4}$  Torrとなるようにした。このときの成膜層の厚みは1μmで、更に最終酸素分圧の条件でアルミナ層を2μm形成した。

試験片表面を光学顕微鏡で観察したところ亀裂はみられなかったが、硬さは2160HVであった。また、密着性はスクラッチ試験機で測定したところ、密着性の基準となるAE発生荷重は23Nであった。

## 【比較例3】

実施例2と同じ装置を用いて、まず真空容器1内を $1 \times 10^{-6}$  Torr程度にまで排気した後、A<sub>2</sub>板3表面のクリーニングを行なった。つづいて、基板温度が設定値(360℃)となったところで電子線加熱装置4によりA<sub>2</sub>を3.5人/sの一定速度で蒸発させ、同時にイオン源5より酸素ビームを加速電圧1KV、電流密度340μA/cmで発生させた。アルミナ層の厚みは3μmとした。

室温まで下げた試験片表面の硬さは3000HVであったが、光学顕微鏡で観察したところ亀裂の発生がみられた。大きな亀裂は目視でも観察された。また、スクラッチ試験の結果、AE発生荷重は5Nであった。

## 【比較例4】

実施例2と同じ装置を用いて、まず真空容器1内を $1 \times 10^{-6}$  Torr程度にまで排気した後、A<sub>2</sub>板3表面のクリーニングを実施した。つづいて、基板温度は室温のまま電子線加熱装置4によ

りA<sub>2</sub>を3.5人/sの一定速度で蒸発させ、同時にイオン源5より酸素ビームを照射した。ここで、加速電圧は1KVとし、電流密度は0から始め、7μA/cm<sup>2</sup>分の速度で上昇させていき、最終的に340μA/cm<sup>2</sup>とした。このときの成膜層の厚みは1μmで、更に最終電流密度の条件でアルミナ層を2μm形成した。

試験片表面を光学顕微鏡で観察したところ亀裂はみられなかったが、硬さは2200HVであった。また、密着性はスクラッチ試験機で測定したところ、密着性の基準となるAE発生荷重は2.5Nであった。

## 【発明の効果】

以上詳述した如く本発明によれば、室温から所定温度に達する間に酸素分圧力を連続的に増やしたり、あるいは室温から所定温度に達する間に酸素ビームの電流密度を零から連続的に増やすことにより、アルミナ層をA<sub>2</sub>又はA<sub>2</sub>合金部材に別材料の中間層を介在させることなく密着性よく形成でき、かつアルミナ層自体を高硬度にしえるア

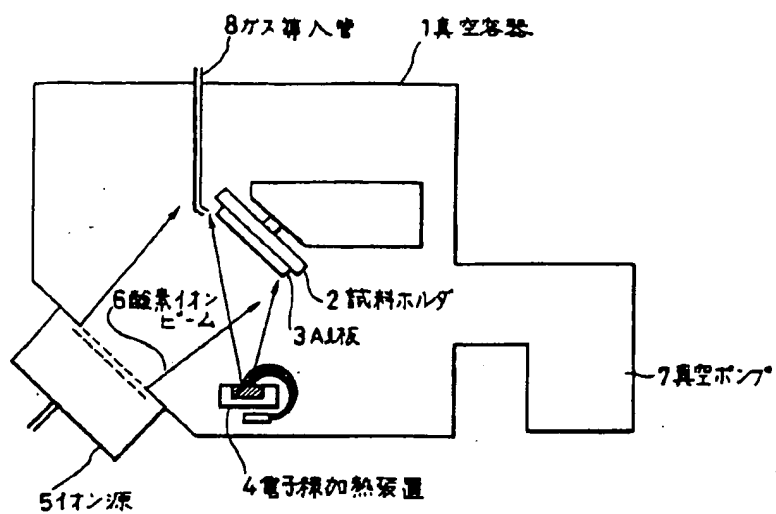
ルミナ被服A<sub>2</sub>・A<sub>2</sub>合金部材の製造方法を提供できる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るアルミナ層作製装置の説明図である。

1…真空容器、2…試料ホルダ、3…A<sub>2</sub>板(試料)、4…電子線加熱装置、5…イオン源、6…酸素イオンビーム、7…真空ポンプ、8…ガス導入管。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第 1 図

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**